

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月15日 (15.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/17680 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/02, 33/00, C09K 9/00 (74) 代理人: 内田幸男(UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06152
- (22) 国際出願日: 2000年9月8日 (08.09.2000) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/254335 1999年9月8日 (08.09.1999) JP
60/156,955 1999年9月30日 (30.09.1999) US
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 萩原浩行 (HAGI-HARA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 桂 (ITO, Katsura) [JP/JP]; 〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1番地 昭和電工株式会社 塩尻生産技術統括部内 Nagano (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PARTICULATE TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYST, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 発明の名称: 二酸化チタン光触媒粉体、その製法、およびその応用

(57) Abstract: A particulate titanium dioxide photocatalyst which comprises: fine titanium dioxide particles; a first deposit layer comprising a calcium compound and formed on the surface of the particles; and a second deposit layer which is a porous layer formed on the surface of the fine titanium dioxide particles having the first deposit layer and comprises an insoluble substance which is photocatalytically inactive and has a solubility product in water of 10^{-25} or smaller. A composition comprising this particulate titanium dioxide photocatalyst and an organic polymer is used as a molding material, coating material, or the like for producing a molding or structure for environmental purification.

(57) 要約:

二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を含む第1の担持層が形成され、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として不活性であり、かつ水に対する溶解度積が 10^{-25} 以下である難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層が形成された二酸化チタン光触媒粉体。この二酸化チタン光触媒粉体は、有機重合体との組成物の形態で、成形材料、コーティング材料などとして環境浄化用成形品ないし構造体の製造に用いられる。

WO 01/17680 A1

二酸化チタン光触媒粉体、その製法、およびその応用

技術分野

本発明は、光触媒として二酸化チタンを含む光触媒粉体、該光触媒粉体の製造方法、該光触媒粉体を含む重合体組成物および該重合体組成物の成形体、および該光触媒粉体または該重合体組成物を表面に有する構造体に関する。

本発明の二酸化チタン光触媒粉体は、悪臭の除去や空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄化処理、あるいは水の殺菌や殺藻などを行うための環境浄化材料として用いられ、特に繊維、紙およびプラスチック成形品表面への塗布、または繊維、プラスチック成形品などの製造過程において繊維やプラスチックの媒体に練り込んだり、あるいは塗料などの形態で環境浄化材料として使用するのに適している。

背景技術

近年、二酸化チタン微粒子を使用した光触媒が、抗菌、消臭、防汚、大気の浄化、水質の浄化などの目的で使用される環境浄化材として注目されている。このような二酸化チタンの光触媒メカニズムは、二酸化チタン微粒子に光が照射されると、二酸化チタン微粒子内部に発生した電子と正孔が二酸化チタン微粒子表面近傍の水と酸素をヒドロキシラジカルや過酸化水素に変換し、ヒドロキシラジカルと過酸化水素の強力な酸化還元作用により有害な物質を炭酸ガスのような無害な物質に浄化するためと考えられる。こうした二酸化チタン微粒子の光触媒作用は、二酸化チタン微粒子、光、水、酸素が存在する限り半永久的に継続すると言われている。

このような二酸化チタン光触媒の応用においては、取り扱いの容易な繊維やプラスチック成形品などの製造過程において繊維やプラスチックの媒体に練り込んだり、布、紙などの基体の表面に塗布する方法が試みられている。しかしながら、二酸化チタンの強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維、プラスチック、紙などの媒体自身も分解・劣化され易いため、実用上障

害となっていた。さらに、その取り扱い易さから二酸化チタン微粒子とバインダーを混合した塗料が注目されているが、そのような媒体への障害が克服されかつ安価なバインダーは見出されていない。

特願平9-225319号公報および特開平9-239277号公報には、二酸化チタン粒子の作用による樹脂媒体やバインダーの劣化を抑制するため、二酸化チタン粒子の表面に光不活性化化合物を島状に分布した状態で担持せしめて、光触媒作用を抑制する方法が提案されている。この方法によれば、樹脂媒体やバインダーの劣化は低減されるものの、光不活性化化合物が二酸化チタン粒子表面の活性点に直接接着するため光触媒としての活性が低下するので、光触媒性能の制御が求められている。また、特開平10-244166号公報には、二酸化チタン粒子の表面に多孔質のリン酸カルシウムを被覆した光触媒が提案されている。この被覆二酸化チタン粒子は、リン酸カルシウム被覆層によって光触媒性能が低下し、特に太陽光のような強力な紫外線の下では耐久性になお課題が残されている。

発明の開示

本発明の目的は、上記のような従来技術に鑑み、悪臭の除去、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄水処理、抗菌や抗かび性付与など、環境の浄化を効果的かつ経済的で安全に行うことができ、特に繊維、紙、プラスチック成形品などへの塗布、または繊維、プラスチック成形品への練り混み、あるいは塗料などの形態で使用した際に、媒体の劣化を生じることなくかつ良好な長期耐久性を有する光触媒粉体、該光触媒粉体の製造方法、該光触媒粉体を含有する重合体組成物、該重合体組成物の成形品、および該重合体組成物を表面に有する構造体を提供することにある。

特に、本発明の主目的は、太陽光のような強い光照射環境下において優れた耐久性を示す光触媒粉体、該光触媒粉体を含有する重合体組成物、該重合体組成物の成形品、および該重合体組成物を表面に有する構造体を提供することにある。

本発明者は、上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタン

微粒子の表面に、カルシウム化合物を担持する第1の担持層を形成し、さらにその二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として不活性な水難溶性物質を担持する多孔質な第2の担持層を形成すると、二酸化チタン微粒子の高い光触媒作用が殆ど損なわれることがなく、かつ、媒体の劣化を生じることなく、耐久性に優る光触媒となることを見出した。

かくして、本発明によれば、二酸化チタン微粒子の表面に、カルシウム化合物を含む第1の担持層を有し、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として不活性であり、かつ水に対する難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を有することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体が提供される。前記難溶性物質としては、好ましくは、水に対する溶解度積が 10^{-25} 以下のものがよい。

さらに、本発明によれば、上記の第1の担持層および第2の担持層を有する二酸化チタン光触媒粉体の製造方法、すなわち、

(1) 二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を担持せしめて第1の担持層を形成し、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として不活性な難溶性物質を形成することができる材料を担持させ、次いで、乾燥または焼成して、該材料を該難溶性物質に変換し、該難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を形成することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体の製造方法；

(2) 二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を担持せしめて第1の担持層を形成し、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面に、金属イオンを含有するアルカリ水溶液を接触せしめ、次いで該水溶液を中和することによって、該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面に、光触媒として不活性な難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を形成することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体の製造方法；および

(3) 二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を担持せしめて第1の担持層を形成し、さらに、該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上で金属アルコキシドを加水分解して、該二酸化チタン微粒子の表面に光触媒と

して不活性な難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を形成することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、媒体としての有機重合体と上記二酸化チタン光触媒粉体からなる重合体組成物；該重合体組成物を成形してなる重合体成形品；および、該光触媒粉体または該重合体組成物を表面に有する構造体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる二酸化チタン微粒子は、光触媒作用を有する限り格別限定されるものではないが、光触媒能が高い点で、アナターゼやブルックaitを主成分とする結晶形をもつものが好ましい。また、二酸化チタン微粒子は、一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロン、特に0.01～0.1ミクロンであることが好ましい。一次粒子の平均粒径が0.001ミクロンを下回ると効率よく生産するのが困難であり実用的でない。0.2ミクロンを超えると光触媒としての性能が大幅に減じる。

本発明において用いる二酸化チタン微粒子は、基本的には光触媒能を有するものであれば特にその製法は限定されるものではなく、例えば、ハロゲン化チタンを原料とし気相反応により調製されたもの、またはハロゲン化チタン溶液または硫酸チタニルを湿式で加水分解したもの、またはそれらを焼成したもののいずれでもよい。

二酸化チタン微粒子表面に担持されるカルシウム化合物としては、容易に溶出しないよう水に難溶性のものが用いられる。水に難溶性であれば特に限定されないが、例えば、カルシウムの酸化物、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩および有機酸との塩などが適応される。特に、リン酸カルシウム、有機カルボン酸カルシウム塩および酸化カルシウムが好ましい。

二酸化チタン微粒子表面にカルシウム化合物を担持せしめる方法としては、一般に、可溶性カルシウム塩の溶液（例えば、塩化カルシウム水溶液）に二酸化チタン微粒子を分散させ、沈殿生成剤を添加してカルシウム化合物を二酸化チタン微粒子表面に析出させる（例えば、 Na_2HPO_4 などを添加してリン酸カルシウムを

析出させる)方法などが採用される。所望により、この操作を繰り返して、二層以上のカルシウム化合物被覆層を形成することができる。

カルシウム化合物を含む第1の担持層は、二酸化チタン微粒子の光触媒機能が保持される限りその形態は格別限定されることはない。例えば、多孔質なカルシウム化合物が二酸化チタン微粒子表面に島状に分散して担持された形態、あるいは、多孔質なカルシウム化合物が二酸化チタン微粒子表面の全体に担持された形態であってもよい。

カルシウム化合物を含む第1の担持層の重量は、二酸化チタン重量に基づき、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。0.01重量%より少ないとプラスチックなどに添加した場合、光触媒としての耐久性が悪くなり、一方、10重量%より多いと光触媒機能が低下する。

本発明の二酸化チタン光触媒粉体は、カルシウム化合物を含む上記第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上に、さらに、光触媒として不活性な水難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層が形成されていることを特徴としている。このような第2の担持層を形成することによって、二酸化チタン微粒子の高い触媒作用が殆ど損われることなく、かつ媒体の劣化を生じることなく、耐久性に一段と優る光触媒となる。

第2の担持層として担持される物質は、光による触媒作用を実質的に発現せず、かつ、多孔質な水に難溶性の物質である。この物質の水に対する溶解度は、その25℃における溶解度積(溶解度定数ともいう)が 10^{-25} 以下であることが特に好ましい。ここで「多孔質な第2の担持層」とは、該第2の担持層が、多数の細孔を有する固体物質からなり、該細孔の大きさおよび該担持層の厚さが、 NO_x などのガスや有機低分子物質の移動を抑制することがなく、かつ、光の透過を許容する程度のものである。

第2の担持層は、第1の担持層の外表面上だけに存在するものではなく、第1の担持層が存在しない二酸化チタン微粒子の露出表面に担持されている部分があってもよい。

第2の担持層として担持される水難溶性物質としては、例えば、Be、B、M

g、Al、Si、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ge、Zr、Ag、In、Sn、Pb、Sb、Ba、Ta、Ceから選ばれる少なくとも1種の元素を含む水難溶性物質が挙げられる。水難溶性物質の具体例としては、金属酸化物系では BeO 、 B_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 V_2O_5 、 CrO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Cu_2O 、 CuO 、 ZnO 、 GeO_2 、 ZrO_2 、 Ag_2O 、 InO 、 In_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 Pb_3O_4 、 PbO_2 、 PbO 、 SbO_2 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 BaTiO_3 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 CaTiO_3 、 FeTiO_3 を挙げることができ、また、非金属酸化物系では、 CuS 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 AgS 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnS 、 ZnCO_3 、 CdS 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbCl_2 、 PbSO_3 、 PbCO_3 、 Sb_2S_3 、 FeS が挙げられる。上記の水難溶性物質の中でも、シリカ、アルミナ、ジルコニア、水酸化アルミニウム、水酸化チタン、リン酸アルミニウムが好ましく、これらの中でも、シリカ、アルミナおよびジルコニアが特に好ましい。

多孔質な第2の担持層を形成する方法としては、カルシウム化合物を含む第1の担持層を有する二酸化チタン微粒子の表面上に、直接、上記水難溶性物質を担持せしめる方法、および、上記水難溶性物質の前駆体を接触ないし担持せしめ、該前駆体を上記水難溶性物質に変換する方法のいずれを採ることもできる。第2の担持層の形成方法の代表的な例としては、次の3つの方法が挙げられる。

(1) 前述のカルシウム化合物を含む第1の担持層を有する二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として実質的に不活性である水難溶性物質を形成することができる材料、例えば、シリコーンオリゴマーまたはシランカップリング材を付着せしめ、乾燥および/または焼成することによって、該材料を該水難溶性物質に変換し、該水難溶性物質を含む第2の担持層を形成する方法。

光触媒として実質的に不活性である水難溶性物質を形成することができる材料の好ましい例としては、シリコーンオリゴマーまたはシランカップリング材が挙

げられる。これらの材料を付着せしめ、乾燥および／または焼成することによって、該材料はシリカに変換され、多孔質シリカを含む第2の担持層が形成される。

(2) 前述のカルシウム化合物を含む第1の担持層を有する二酸化チタン微粒子表面を、金属イオンを含むアルカリ水溶液に接触せしめ、次いで該水溶液を中和することによって、光触媒として実質的に不活性である水難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を形成する方法。

この方法において使用される金属イオンを含むアルカリ水溶液の具体例としては、アルミン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、ジルコニウム酸ソーダなどの水溶液が挙げられる。例えば、第1の担持層を有する二酸化チタン微粒子をアルミン酸ソーダ水溶液に接触せしめ、次いで無機酸を加えて該水溶液を中和し、多孔質アルミナを析出させることによって多孔質な第2の担持層が形成される。

(3) カルシウム化合物を含む第1の担持層を有する二酸化チタン微粒子の表面上で金属アルコキシドを加水分解して、金属アルコキシドを金属酸化物などに変換し、光触媒として実質的に不活性な水難溶性物質を担持する多孔質な第2の担持層を形成する。

この方法において使用される金属アルコキシドの具体例としては、ジルコニウムn-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、メチルシリケート、エチルシリケート、シリコンエトキシドおよびジルコニウムイソプロポキシドなどが挙げられる。例えば、第1の担持層を有する二酸化チタン微粒子をジルコニウムn-ブトキシドのアルコール・スラリーと接触せしめ、このスラリーにエチレングリコールと水を加えて加水分解し、多孔質ジルコニアを析出させることによって多孔質な第2の担持層を形成する。

所望により、上記のような第2の担持層を形成する方法を繰り返して、二層以上の多孔質な第2の担持層を形成することができる。

多孔質な第2の担持層の重量は、二酸化チタン重量に基づき、好ましくは0.01～50重量%、より好ましくは0.1～20重量%である。0.01重量%より少ないと媒体としてのプラスチックなどに添加した場合、光触媒としての耐久

性が悪くなる。一方、50重量%より多いと光触媒機能が低下し、またコスト高となる。

本発明の環境浄化用機能を有する二酸化チタン光触媒粉体は、その表面部分に白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属が担持されていてもよい。そのような金属を担持する場合は、二酸化チタンによる光触媒作用により化学物質を酸化分解する速度がさらに大きくなり、殺菌、殺藻作用も大きくなる。これらの金属の担持は、原料の二酸化チタン微粒子の表面、カルシウム化合物を含む第1の担持層の表面または層中、あるいは水難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層の表面または層中のいずれになされてもよい。これら金属の担持は常法によって行えばよく、またその担持量は、通常、二酸化チタン光触媒粉体の重量に基づき0.001～10重量%の範囲で選ばれる。

本発明の二酸化チタン光触媒粉体は、媒体として、あらゆる種類の有機重合体に添加して重合体組成物として使用できる。有機重合体としては、熱可塑性合成樹脂、熱硬化性合成樹脂、天然樹脂などが広く用いられ、その種類は格別限定されない。本発明の二酸化チタン光触媒粉体は表面に上記第1の担持層と第2の担持層を有するため、有機重合体に添加した場合、有機重合体と二酸化チタン微粒子の表面とが直接接触することは実質的になく、二酸化チタン微粒子の光触媒活性により有機重合体の分解・劣化を生じることはない。

媒体として使用される有機重合体の具体例としては、ポリエチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、アラミド、熱硬化性不飽和ポリエステルなど）、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、再生繊維素（レーヨンなど）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。

これらの有機重合体と本発明の二酸化チタン光触媒粉体からなる重合体組成物は、塗料、コーティング組成物、コンパウンドおよびマスターバッチなどの形態で環境浄化用材料として使用できる。有機重合体組成物中の二酸化チタン光触媒粉体の濃度は、該組成物全重量に基づき、通常0.01～80重量%、好ましくは1～50重量%である。

重合体組成物の中には、悪臭物質や有害物質などを吸収する活性炭、ゼオライトのような吸収剤を添加してもよい。

さらに、上記の重合体組成物を成形することによって環境浄化機能を有する重合体成形品が得られる。そのような重合体組成物の成形品として、繊維、フィルム、シートなどの押出成形品、および各種の射出成型品、圧縮成型品などが挙げられる。

さらに、本発明の重合体組成物は、耐久性に優れていることから壁、ガラス、看板、コンクリートなどの構造体へのコーティング組成物として適用できる。さらに、本発明の重合体組成物は、紙、プラスチック成形品、布および木製品などのような有機構造体や、車両のような塗膜を有する構造体にコーティングしても、構造体や塗膜を破壊することがなく、光触媒の機能を十分発揮することができる。

以下、本発明を実施例について具体的に説明する。ただし、本発明は以下の例示によって何ら制限されるものではない。以下の実施例および比較例において、%は特に断らないかぎり重量基準である。

実施例 1

2.8 Lの純水の中に二酸化チタン超微粒子（昭和タイタニウム（株）製F-4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン）120 gを投入して分散処理を行い、二酸化チタンスラリーを得た。次いで、純水中にNaCl、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、KCl、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 を添加して、二酸化チタンスラリーと混合した後の Na^+ が139 mM、 K^+ が2.8 mM、 Ca^{2+} が1.8 mM、 Mg^{2+} が0.5 mM、 Cl^- が144 mM、 HPO_4^{2-} と H_2PO_4^- の合計濃度が1.1 mMとなるように調整した塩溶液を3.5 L作製した。前記方法

によって得た二酸化チタンスラリー 2.8 L と塩溶液 3.5 L とを混合し、さらに温度 40℃ にて 24 時間保持した。その後、スラリーをろ過、洗浄（アドバンテックメンブランフィルター、孔径 0.2 μm 、使用）し、120℃ で 4 時間乾燥してリン酸カルシウムが表面に担持された二酸化チタン微粉末 100 g を得た。

得られたリン酸カルシウム担持層を表面に有する二酸化チタン微粉末をブレンダー（ワーリング）で混合し、そこへシリコンオリゴマー（信越化学工業（株）製 AFP-1）20% を噴霧した。得られた混合粉を大気中 120℃ で 2 時間乾燥した後、500℃ で 10 時間焼成した。得られた粉は、化学分析の結果、1% のリン酸カルシウムと 10% の多孔質シリカを担持していることがわかった。

次に、得られた多孔質シリカ担持層を有する二酸化チタン微粉末 3.5 g を 90 mm ϕ のシャーレに入れた後、初期濃度 40 ppm のアセトアルデヒドを封入した 5 L のテドラーバッグの中に入れ、ブラックライトで 365 nm の紫外線を 0.23 mW/cm² の強度になるように照射した。紫外線照射開始から 1 時間後のアセトアルデヒドの濃度を検知管で測定したところアセトアルデヒドの残存率は 5% であった。

次に、繊維コート用のウレタン樹脂（ルビパール 4100、トーヨーポリマー（株）製）に、上記多孔質シリカ担持層を有する二酸化チタン微粉末 20% を混合し、光触媒を含有したコーティング剤を作製した。得られたコーティング剤を厚さ 50 μm でガラスに塗布して塗膜を作製し、50 mW/cm² の紫外線を照射し、100 時間後の塗膜の残存率を測定した。測定の結果、残存率は 93% であった。

実施例 2

2.8 L の純水の中に市販のポリカルボン酸型高分子界面活性剤（花王（株）製、商品名：ポイズ 530）を 0.6 g 添加し、そこへ二酸化チタン超微粒子（昭和タイタニウム（株）製 F4、一次粒子の平均粒径 0.03 ミクロン）120 g を投入して分散処理を行い二酸化チタンスラリーを得た。

別に、純水中に CaCl_2 を添加して、二酸化チタンスラリーと混合した後の Ca^{2+} が 1.8 mM となるように調整した塩溶液を 3.5 L 調製した。前記二酸

化チタンスラリー 2.5 L と塩溶液 3.5 L とを混合し、さらに温度 40℃ にて 24 時間保持した。その後、スラリーを実施例 1 と同様な方法によりろ過、洗浄、乾燥して前記高分子界面活性剤のカルシウム塩を担持する二酸化チタン微粉末を得た。

得られたカルシウム塩担持二酸化チタン微粉末に対して、実施例 1 と同様な方法により、表面に多孔質なシリカ担持層を有する二酸化チタン微粉末を調製し、さらに塗膜を作製して評価した。結果を表-1 に示す。なお、焼成した塗膜を赤外線吸収スペクトル法 (FT-IR 法) で分析した結果、界面活性剤のカルシウム塩は消失しており、カルシウムイオンは焼成の過程で酸化カルシウムになったと考えられる。

実施例 3

実施例 1 と同様な方法により得られたリン酸カルシウム担持層を有する二酸化チタン微粉末 50 g とアルミン酸ソーダ 0.02 mol を純水 700 ml に加え、二酸化チタンスラリーを得た。得られたスラリーに 0.06 mol/l の希硫酸を滴下し、pH 7.2 に調整し、ろ過、洗浄、乾燥 (120℃、4 時間) を行い、表面に多孔質なアルミナ担持層を有する二酸化チタン微粉末を得た。実施例 1 と同様な方法により、塗膜を作製して評価した。結果を表-1 に示す。

実施例 4

実施例 1 と同様な方法により得られたリン酸カルシウム担持層を有する二酸化チタン微粉末 50 g とジルコニウム n-ブトキシド 1 mol とエタノール 2.5 L を混合したスラリーに、エチレングリコール 2 mol と水 72 ml を添加し加水分解を行った。得られたスラリーをろ過、洗浄、乾燥 (120℃、4 時間) し、表面に多孔質なジルコニアを担持する二酸化チタン微粉末を得た。実施例 1 と同様な方法により塗膜を作製して評価した。結果を表-1 に示す。

実施例 5

実施例 4 で用いたリン酸カルシウム担持層を有する二酸化チタン微粉末を、実施例 2 と同様な方法により得られた高分子界面活性剤のカルシウム塩を担持する二酸化チタン微粉末に変えた他は実施例 4 と同様な方法により、多孔質なジルコ

ニアを担持する二酸化チタン微粉末を調製し、さらに塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。なお、表-1中では、高分子界面活性剤のカルシウム塩をポリカルボン酸カルシウム塩と記す。

比較例 1

二酸化チタン超微粉末（昭和タイタニウム（株）製F-4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン）を用いて、リン酸カルシウム担持層および多孔質シリカ担持層を形成することなく、実施例1と同様な手法により、塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

比較例 2

実施例1と同様な方法により得られたリン酸カルシウム担持層を有する二酸化チタン微粉末（シリコーンオリゴマーで処理する前のもの）に対して、多孔質シリカ担持層を形成することなく、実施例1と同様な方法により、塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

比較例 3

実施例2と同様な方法により得られた高分子界面活性剤のカルシウム塩を担持する二酸化チタン微粉末（シリコーンオリゴマーで処理する前のもの）に対して、多孔質シリカ担持層を形成することなく、実施例1と同様な方法により、塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

比較例 4

実施例2と同様な方法により得られた高分子界面活性剤のカルシウム塩を担持する二酸化チタン微粉末（シリコーンオリゴマーで処理する前のもの）を500℃で10時間焼成し、酸化カルシウム担持層を有する二酸化チタン微粉末を得た。この二酸化チタン微粉末に対して、多孔質シリカ担持層を形成することなく、実施例1と同様な方法により、塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

比較例 5

二酸化チタン超微粉末（昭和タイタニウム（株）製F-4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン）を用いて、リン酸カルシウム担持層を形成することなく、実施例3と同様な方法により、多孔質アルミナ担持層を有する二酸化チタン微粉

末を調製し、さらに塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

比較例 6

二酸化チタン超微粉末（昭和タイタニウム（株）製F-4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン）を用いて、リン酸カルシウム担持層を形成することなく、実施例1と同様な方法により、シリコーンオリゴマーの処理を行い、多孔質シリカ担持層を有する二酸化チタン微粉末を調製し、さらに塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

比較例 7

二酸化チタン超微粉末（昭和タイタニウム（株）製F-4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン）を用いて、リン酸カルシウム担持層を形成することなく、実施例4と同様な方法により、多孔質ジルコニア担持層を有する二酸化チタン微粉末を調製し、さらに塗膜を作製して評価した。結果を表-1に示す。

表－１

	カルシウム化合物の 担持層	多孔質な難溶性 物質の担持層	アセトアルデヒド 残存率（％）	塗膜残存 率（％）
	（第１担持層）	（第２担持層）		
実施例 1	リン酸カルシウム	シリカ	5	9.3
実施例 2	酸化カルシウム	シリカ	3	9.2
実施例 3	リン酸カルシウム	アルミナ	2.0	9.5
実施例 4	リン酸カルシウム	ジルコニア	1.5	8.8
実施例 5	ポリカルボン酸	ジルコニア	1.3	9.0
	カルシウム塩			
比較例 1	－	－	0.5	3.5
比較例 2	リン酸カルシウム	－	2	5.5
比較例 3	ポリカルボン酸	－	1	5.3
	カルシウム塩			
比較例 4	酸化カルシウム	－	1	5.2
比較例 5	－	アルミナ	7.0	8.5
比較例 6	－	シリカ	1.0	6.0
比較例 7	－	ジルコニア	5.0	6.8

表－１に見られるように、カルシウム化合物担持層と多孔質な水難溶性物質担持層とを有する本発明の光触媒粉体（実施例 1～5）は、高い光触媒性能を有し（アセトアルデヒド残存率が小さい）、長時間使用後もプラスチック塗膜媒体への劣化影響が小さい（塗膜残存率が高い）。カルシウム化合物担持層のみを有する光触媒粉体（比較例 2～4）は、高い光触媒性能を示すものの、長時間使用後のプラスチック塗膜媒体の劣化が大きい。対照的に、多孔質な水難溶性物質担持層のみを有する光触媒粉体（比較例 5～7）は、光触媒性能が低く（多孔質シリカ

層をもつもの[比較例6]を除く)、長時間使用後のプラスチック塗膜媒体の劣化も比較的大きい)。

産業上の利用可能性

本発明の二酸化チタン光触媒粉体は、光の照射によって光触媒作用を示し、悪臭の除去、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄水処理、抗菌や抗かび性付与などの環境を浄化する目的で広く使用される。しかも、この環境浄化を効果的かつ経済的で安全に行うことができる。この二酸化チタン触媒粉体は、繊維、紙、プラスチック成形品などへの塗布、または繊維、プラスチック成形品などの製造過程において繊維やプラスチックの媒体に練り込んだり、あるいは塗料などの形態で使用することができる。媒体の劣化を生じることなくかつその光触媒性能は耐久性に優れている。

本発明の二酸化チタン光触媒粉体は、カルシウム化合物の担持層と、その上に光触媒として不活性な水難溶性物質の多孔質な担持層を有するため、媒体として有機重合体と組合せて用いたときに、媒体の劣化を生じることなく、かつ、二酸化チタン微粒子の高い光触媒作用が長時間持続する。特に、本発明の二酸化チタン触媒粉体は、太陽光のような強い光照射環境下において格別優れた耐久性を示す。

請求の範囲

1. 二酸化チタン微粒子の表面に、カルシウム化合物を含む第1の担持層を有し、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として不活性であり、かつ水に対する溶解度積が 10^{-25} 以下である難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を有することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体。
2. カルシウム化合物が、リン酸カルシウム、酸化カルシウムおよび有機カルボン酸のカルシウム塩の中から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲1に記載の二酸化チタン光触媒粉体。
3. 光触媒として不活性な水難溶性物質が、シリカ、アルミナおよびジルコニアの中から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲1または2に記載の二酸化チタン光触媒粉体。
4. 二酸化チタン微粒子が一次粒径 $0.001 \sim 0.2$ ミクロンを有する請求の範囲1～3のいずれかに記載の二酸化チタン光触媒粉体。
5. 二酸化チタン微粒子の表面、第1の担持層の表面または層中、および第2の担持層の表面または層中の少なくとも一つに、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属が担持されている請求の範囲1～4のいずれかに記載の二酸化チタン光触媒粉体。
6. 二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を担持せしめて第1の担持層を形成し、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上に、光触媒として不活性であり、かつ水に対する溶解度積が 10^{-25} 以下である難溶性物質を形成することができる材料を担持させ、次いで、乾燥または焼成して、該材料を該難溶性物質に変換し、該難溶性物質を担持する多孔質な第2の担持層を形成することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。
7. 光触媒として不活性な水難溶性物質を形成することができる材料が、シリコンオリゴマーまたはシランカップリング材である請求の範囲6に記載の二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

8. 二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を担持せしめて第1の担持層を形成し、さらに該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面に、金属イオンを含有するアルカリ水溶液を接触せしめ、次いで該水溶液を中和することによって、該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面に、光触媒として不活性であり、かつ水に対する溶解度積が 10^{-25} 以下である難溶性物質を含む多孔質な第2の担持層を形成することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

9. 金属イオンを含有するアルカリ水溶液がアルミン酸アルカリ、珪酸アルカリまたはジルコニウム酸アルカリの水溶液である請求の範囲8に記載の二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

10. 二酸化チタン微粒子の表面にカルシウム化合物を担持せしめて第1の担持層を形成し、さらに、該第1の担持層が形成された二酸化チタン微粒子の表面上で金属アルコキシドを加水分解して、該二酸化チタン微粒子の表面に光触媒として不活性であり、かつ水に対する溶解度積が 10^{-25} 以下である難溶性物質を担持する多孔質な第2の担持層を形成することを特徴とする二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

11. 金属アルコキシドがアルミニウム、珪素またはジルコニウムのアルコキシドである請求の範囲10に記載の二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

12. カルシウム化合物が、リン酸カルシウム、酸化カルシウムおよび有機カルボン酸のカルシウム塩の中から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲6～11のいずれかに記載の二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

13. 二酸化チタン微粒子として一次粒径 $0.001\sim0.2$ ミクロンを有するものを使用する請求の範囲6～12のいずれかに記載の二酸化チタン光触媒粉体の製造方法。

14. 媒体としての有機重合体と請求の範囲1～5のいずれかに記載の二酸化チタン光触媒粉体を含んでなる重合体組成物。

15. 請求の範囲14に記載の重合体組成物を成形してなる重合体成形品。

16. 請求の範囲1～4のいずれかに記載の光触媒粉体または請求の範囲14

に記載の重合体組成物を表面に有する構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J35/02, 33/00, C09K9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-37/36, C09K9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	US, 6090736, A (Agency of Industrial Science and Technology), 05 October, 1999 (05.10.99) & JP, 11-267519, A & WO, 9933566, A	1-16
A	JP, 10-174881, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.), 30 June, 1998 (30.06.98), (Family: none)	1-16
D,A	JP, 10-244166, A (Agency of Industrial Science and Technology), 14 September, 1998 (14.09.98), (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2000 (05.12.00)Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/06152

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J35/02, 33/00, C09K9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J21/00-37/36, C09K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	US, 6090736, A (工業技術院長) 5.10月.1999 (05.10.99) & JP, 1 1-267519, A&WO, 9933566, A	1-16
A	JP, 10-174881, A (石原産業株式会社) 30.6月.1998 (30.06.98) & ファミリーなし	1-16
A	JP, 10-244166, A (工業技術院長) 14.9月.1998 (14.09.98) & ファミリーなし	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子



4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416